

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/15199

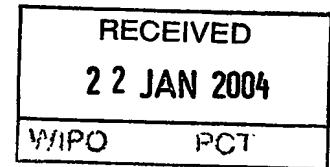
27.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-092983  
[ST. 10/C]: [JP 2003-092983]



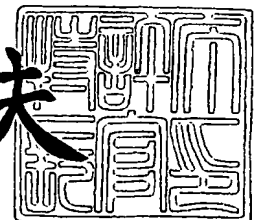
出 願 人  
Applicant(s): 東洋アルミニウム株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3109578

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03002

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/04  
H01M 4/64  
C23C 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号

【氏名】 呂 明哲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号

【氏名】 足高 善也

【特許出願人】

【識別番号】 399054321

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号

【氏名又は名称】 東洋アルミニウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099922

【弁理士】

【氏名又は名称】 甲田 一幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 205421

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素被覆アルミニウム箔、電極構造体、キャパシタ、電池および炭素被覆アルミニウム箔の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム箔と、

前記アルミニウム箔の表面上に形成された炭素含有層とを備え、

前記アルミニウム箔と前記炭素含有層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層をさらに備える、炭素被覆アルミニウム箔。

【請求項 2】 前記炭素含有層は、アルミニウムと炭素を含む介在物を内部に含む、請求項 1 に記載の炭素被覆アルミニウム箔。

【請求項 3】 前記炭素含有層の厚みは、前記アルミニウム箔の厚みに対して 0.1 以上 1000 以下の比率を有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の炭素被覆アルミニウム箔。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の炭素被覆アルミニウム箔を備えた、電極構造体。

【請求項 5】 当該電極構造体は、電極および電極集電体からなる群より選ばれたいずれか一種である、請求項 4 に記載の電極構造体。

【請求項 6】 請求項 4 または請求項 5 に記載の電極構造体を備えた、キャパシタ。

【請求項 7】 前記キャパシタは、電気化学キャパシタおよび電解コンデンサからなる群より選ばれたいずれか一種である、請求項 6 に記載のキャパシタ。

【請求項 8】 請求項 4 または請求項 5 に記載の電極構造体を備えた、電池。

【請求項 9】 炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程と、

前記アルミニウム箔を加熱する工程とを備えた、炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【請求項 10】 前記アルミニウム箔を配置する工程は、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミ

ニウム箔を配置することを含む、請求項 9 に記載の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【請求項 11】 前記アルミニウム箔を配置する工程は、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質とアルミニウム粉末を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置することを含む、請求項 9 に記載の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【請求項 12】 前記アルミニウム箔を加熱する工程は、450℃以上660℃未満の温度範囲で行なう、請求項 9 から請求項 11 までのいずれか 1 項に記載の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【請求項 13】 前記炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程は、パラフィン系炭化水素を含む空間にアルミニウム箔を配置することを含む、請求項 9 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【請求項 14】 前記炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程は、メタンを含む空間にアルミニウム箔を配置することを含む、請求項 9 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、炭素被覆アルミニウム箔、炭素被覆アルミニウム箔を用いた電極構造体、キャパシタ、および電池、ならびに炭素被覆アルミニウム箔の製造方法に関する。特定的には、この発明は、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、燃料電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサ等に用いられる電極または電極集電体の材料としての炭素被覆アルミニウム箔とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

化学的エネルギーを電気的エネルギーに直接変換するための手段として電池がある

。電池は、電気化学的な変化を利用して、電荷の放電、または電荷の充電と放電を繰り返す作用を行なうので、種々の電気電子機器の電源として用いられる。また、電荷の充電と放電を繰り返す作用を行なうものとしてキャパシタ（コンデンサ）があり、種々の電気電子機器の電気要素部品として用いられる。

#### 【0003】

近年、高いエネルギー効率の二次電池として、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池等が携帯電話機、パーソナルコンピュータ、カメラ等の電源として用いられている。また、燃料電池が自動車の電源として使用されることが試みられている。

#### 【0004】

たとえば、燃料電池では、アルミニウム箔からなる集電体の表面を炭素材料からなる活物質で被覆したものが負極材料として用いられている。

#### 【0005】

一方、電気化学キャパシタの一つである電気二重層キャパシタでは、アルミニウム箔からなる集電体の表面を活性炭粉末からなる活物質で被覆したものが分極電極として用いられている。具体的には、活性炭粉末に結合材と導電剤等を添加して混合し、スラリー状に調製し、アルミニウム箔の表面上に塗布した後、室温で乾燥させ、所定の大きさに切断することによって、分極電極を製造する。また、活性粉末と樹脂等の混合物をアルミニウム箔の表面上に熱圧着することによって、分極電極を製造する場合もある。

#### 【0006】

電解コンデンサでは、エッチングによって表面積を拡大したアルミニウム箔からなる導電体が陰極材料に従来から用いられてきたが、近年、炭素粉末をアルミニウム箔の表面に付着させることによって電極の表面を拡大させたものが開発されている。

#### 【0007】

これらの電池またはキャパシタ（コンデンサ）等の電極材料に使用される炭素被覆アルミニウム箔の製造方法としては、特開 2000-164466 号公報（特許文献 1 参照）には、アルミニウム箔の集電体に、カーボンの中間膜またはア

ルミニウム箔よりも貴な金属の中間膜を設け、その上にカーボン等の活物質層を被覆する方法が開示されている。また、国際公開第00/07253号パンフレット（特許文献2参照）には、リチウム二次電池において集電体として用いられるアルミニウムと銅集電体を酸性水溶液、塩基性水溶液あるいは中性水溶液として処理し、場合によっては導電性の高分子皮膜を形成することにより、表面積を大きくでき、活物質層との結合力を向上させ、優れた充放電特性のあるリチウム二次電池の作製のための集電体が開示されている。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2000-164466号公報

##### 【特許文献2】

国際公開第00/07253号パンフレット

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のいずれの製造方法を用いても、得られる炭素被覆アルミニウム箔は、炭素含有材料からなる活物質層とアルミニウム箔の表面との間の密着性が不十分であった。このため、二次電池またはキャパシタの充電時と放電時において活物質層がアルミニウム箔の表面から剥離するという現象が生じる場合があった。その結果、二次電池またはキャパシタの充放電特性、寿命等が低下するという問題があった。

#### 【0010】

たとえば、容量の大きい電気二重層キャパシタを得るためには、アルミニウム箔からなる集電体の表面上に活物質層を厚く形成することによって分極電極と電解液との接触面積を大きくする必要がある。しかしながら、従来の炭素被覆アルミニウム箔を用いて電極を構成すると、キャパシタの充電時と放電時において炭素含有材料からなる活物質層がアルミニウム箔からなる集電体から剥離するという問題があった。

#### 【0011】

そこで、この発明の目的は上述の問題を解決することであり、アルミニウム箔

と活物質層との密着性を高めることが可能な炭素被覆アルミニウム箔の構造とその製造方法を提供することである。

【0012】

また、この発明のもう一つの目的は、アルミニウム箔と活物質層との密着性を高めることが可能な炭素被覆アルミニウム箔からなる電極構造体を提供することである。

【0013】

さらに、この発明の別の目的は、アルミニウム箔と活物質層との密着性を高めることが可能な炭素被覆アルミニウム箔からなる電極構造体を備えたキャパシタを提供することである。

【0014】

この発明のさらに別の目的は、アルミニウム箔と活物質層との密着性を高めることが可能な炭素被覆アルミニウム箔からなる電極構造体を備えた電池を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定条件でアルミニウム箔を加熱することによって上記の目的を達成できる炭素被覆アルミニウム箔を得ることができることを見出した。このような発明者の知見に基づいて本発明はなされたものである。

【0016】

この発明に従った炭素被覆アルミニウム箔は、アルミニウム箔と、このアルミニウム箔の表面上に形成された炭素含有層とを備え、このアルミニウム箔と炭素含有層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層をさらに備える。

【0017】

この炭素被覆アルミニウム箔においては、アルミニウム箔と活物質層としての炭素含有層との間に形成された介在層が、アルミニウム箔と活物質層との間の密着性を高める作用をする。

【0018】

この発明の炭素被覆アルミニウム箔において、好ましくは、炭素含有層は、アルミニウムと炭素を含む介在物を内部に含む。

【0019】

炭素含有層が薄い場合は、上記の介在層の存在のみによって、アルミニウム箔と活物質層との密着性を従来よりも向上させることができる。しかし、炭素含有層が厚い場合は、炭素含有層の内部で剥離が生じる可能性がある。この場合、炭素含有層の内部にアルミニウムと炭素を含む介在物を形成することによって、炭素含有層内での密着性を高めることができ、剥離を防止することができる。

【0020】

この発明の炭素被覆アルミニウム箔においては、炭素含有層の厚みは、アルミニウム箔の厚みに対して0.1以上1000以下の比率を有するのが好ましい。

【0021】

この発明に従った電極構造体は、上述のいずれかの特徴を有する炭素被覆アルミニウム箔を備える。電極構造体は、電極または電極集電体のいずれかであるのが好ましい。

【0022】

さらに、この発明に従ったキャパシタは、上記の電極構造体を備える。これにより、キャパシタの充放電特性、寿命等を高めることができる。

【0023】

この発明のキャパシタは、電気化学キャパシタまたは電解コンデンサのいずれかであるのが好ましい。

【0024】

この発明に従った電池は、上記の電極構造体を備える。これにより、電池の充放電特性、寿命等を高めることができる。

【0025】

この発明に従ったアルミニウム箔の製造方法は、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程と、アルミニウム箔を加熱する工程とを備える。

【0026】



この発明の製造方法では、従来のように密着性を確保するために、中間膜を設けることなく、前処理することなく、または、塗布、乾燥、圧着という一連の工程を施す必要がない。炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱するという簡単な工程で、アルミニウム箔の表面を炭素含有層からなる活性物質層で被覆することができるだけでなく、アルミニウム箔と活性物質層との間にアルミニウムと炭素を含む介在層を形成することができる。これにより、アルミニウム箔と活性物質層としての炭素含有層との間の密着性を高めることができる。

#### 【0027】

この発明の製造方法において、アルミニウム箔を配置する工程では、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置するのが好ましい。

#### 【0028】

また、この発明の製造方法において、アルミニウム箔を配置する工程では、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質とアルミニウム粉末を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置するのが好ましい。

#### 【0029】

薄い炭素含有層を形成する場合には、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱するだけで、上記の介在層の存在のみによって、アルミニウム箔と活物質層との密着性を従来よりも向上させることができる。しかし、厚い炭素含有層を形成する場合、アルミニウム箔と活物質層との密着性を確実に保持するためには、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱するのが好ましい。

#### 【0030】

より厚い炭素含有層を形成する場合、炭素含有層の内部で剥離が生じる可能性がある。この場合、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質とアルミニウム粉末を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱して、炭素含有層の内部にアルミニウムと炭素を含む介在物を形成することによって、炭素含有層内での密着性を高めることができ、剥離を防止することがで

きる。

#### 【0031】

この発明の製造方法において、アルミニウム箔を加熱する工程は、450℃以上660℃未満の温度範囲で行なうのが好ましい。

#### 【0032】

また、この発明の製造方法において、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程では、パラフィン系炭化水素またはメタンを含む空間にアルミニウム箔を配置するのが好ましい。

#### 【0033】

##### 【発明の実施の形態】

この発明の一つの実施の形態として、炭素含有層が形成される基材としてのアルミニウム箔は、特に限定されず、純アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔を用いることができる。このようなアルミニウム箔は、アルミニウム純度が「JIS H 2111」に記載された方法に準じて測定された値で98質量%以上のものが好ましい。本発明で用いられるアルミニウム箔は、その組成として、鉛(Pb)、珪素(Si)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ガリウム(Ga)、ニッケル(Ni)およびホウ素(B)の少なくとも1種の合金元素を必要範囲内において添加したアルミニウム合金箔、または、上記の不可避的不純物元素の含有量を限定したアルミニウム箔も含む。アルミニウム箔の厚みは、特に限定されないが、一般的には5 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下の範囲内とするのが好ましい。

#### 【0034】

上記のアルミニウム箔は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。たとえば、上記の所定の組成を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の溶湯を調製し、これを鋳造して得られた鋳塊を適切に均質化処理する。その後、この鋳塊に熱間圧延と冷間圧延を施すことにより、アルミニウム箔を得ることができる。なお、上記の冷間圧延工程の途中で、150℃以上400℃以下の範囲内で中間焼鈍処理を施してもよい。

## 【0035】

本発明の炭素被覆アルミニウム箔は、燃料電池のガス電極材料、電気二重層キャパシタの分極電極材料、電解コンデンサの陰極材料に用いるのに最適である。

## 【0036】

ところで、従来から、リチウムイオン電池およびリチウムイオンポリマー電池等のリチウムイオン系二次電池の正極材料には集電体としてのアルミニウム箔の表面上に活物質層を形成したものが用いられ、負極材料には集電体としての銅箔の表面上に炭素含有層からなる活物質層を形成したものが用いられてきた。本発明の炭素被覆アルミニウム箔は、上記のリチウムイオン系二次電池の正極材料において集電体の表面上に塗布加工される電極物質（金属酸リチウム、カーボン、バインダ等の混合物）の密着性を高めるために、集電体材料として用いても有効である。近年、これらの二次電池の軽量化を図るために、負極材料にも集電体としてアルミニウム箔を用いる試みがなされている。このような試みに対応して、本発明の炭素被覆アルミニウム箔は、リチウムイオン系二次電池の負極材料に用いるのに最適である。

## 【0037】

本発明の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法の一つの実施の形態では、用いられる炭化水素含有物質の種類は特に限定されない。炭化水素含有物質の種類としては、たとえば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタンおよびペンタン等のパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテンおよびブタジエン等のオレフィン系炭化水素、アセチレン等のアセチレン系炭化水素等、またはこれらの炭化水素の誘導体が挙げられる。これらの炭化水素の中でも、メタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素は、アルミニウム箔を加熱する工程においてガス状になるので好ましい。さらに好ましいのは、メタン、エタンおよびプロパンのうち、いずれか一種の炭化水素である。最も好ましい炭化水素はメタンである。

## 【0038】

また、炭化水素含有物質は、本発明の製造方法において液体、気体等のいずれの状態でもよい。炭化水素含有物質は、アルミニウム箔が存在する空間に

存在するようにすればよく、アルミニウム箔を配置する空間にどのような方法で導入してもよい。たとえば、炭化水素含有物質がガス状である場合（メタン、エタン、プロパン等）には、アルミニウム箔の加熱処理が行なわれる密閉空間中に炭化水素含有物質を単独または不活性ガスとともに充填すればよい。また、炭化水素含有物質が液体である場合には、その密閉空間中で気化するように炭化水素含有物質を単独または不活性ガスとともに充填してもよい。

#### 【0039】

アルミニウム箔を加熱する工程において、加熱雰囲気中の圧力は特に限定されず、常圧、減圧または加圧下であってもよい。また、圧力の調整は、ある一定の加熱温度に保持している間、ある一定の加熱温度までの昇温中、または、ある一定の加熱温度から降温中のいずれの時点で行なってもよい。

#### 【0040】

アルミニウム箔を配置する空間に導入される炭素含有物質の重量比率は、特に限定されないが、通常はアルミニウム箔 100 重量部に対して炭素換算値で 0.1 重量部以上 50 重量部以下の範囲にするのが好ましく、特に 0.5 重量部以上 30 重量部以下の範囲にするのが好ましい。

#### 【0041】

アルミニウム箔を加熱する工程において、加熱温度は、加熱対象物であるアルミニウム箔の組成等に応じて適宜設定すればよいが、通常は 450℃以上 660℃未満の範囲内が好ましく、530℃以上 620℃以下の範囲内で行なうのがより好ましい。ただし、本発明の製造方法において、450℃未満の温度でアルミニウム箔を加熱することを排除するものではなく、少なくとも 300℃を超える温度でアルミニウム箔を加熱すればよい。

#### 【0042】

加熱時間は、加熱温度等にもよるが、一般的には 1 時間以上 100 時間以下の範囲内である。

#### 【0043】

加熱温度が 400℃以上になる場合は、加熱雰囲気中の酸素濃度を 1.0 体積 % 以下とするのが好ましい。加熱温度が 400℃以上で加熱雰囲気中の酸素濃度

が1.0体積%を超えると、アルミニウム箔の表面の熱酸化被膜が肥大し、アルミニウム箔の表面における界面電気抵抗が増大するおそれがある。

#### 【0044】

また、加熱処理の前にアルミニウム箔の表面を粗面化してもよい。粗面化方法は、特に限定されず、洗浄、エッチング、ブラスト等の公知の技術を用いることができる。

#### 【0045】

本発明の製造方法において、厚い炭素含有層を形成する場合、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質、または、炭化水素含有物質とアルミニウム粉末を付着させた後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱する工程が採用される。この場合、アルミニウム箔の表面に付着される炭化水素含有物質は、活性炭素繊維、活性炭クロス、活性炭フェルト、活性炭粉末、墨汁、カーボンブラックまたはグラファイト等のいずれを用いてもよい。付着方法は、バインダ、溶剤または水等を用いて、スラリー状、液体状または固体状等に上記の炭素含有物質を調製したものを、塗布、ディッピングまたは熱圧着等によってアルミニウム箔の表面上に付着させればよい。炭化水素含有物質をアルミニウム箔の表面上に付着させた後、20℃以上300℃以下の範囲内の温度で乾燥させてもよい。

#### 【0046】

本発明の製造方法において、より厚い炭素含有層を形成するために、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質とアルミニウム粉末を付着させる場合には、上記の炭化水素含有物質100重量部に対して0.01重量部以上10000重量部以下の範囲内の重量比率でアルミニウム粉末を添加するのが好ましい。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下の実施例1～12と従来例1～3に従って炭素被覆アルミニウム箔を作製した。なお、実施例1～5と比較するために炭素被覆アルミニウム箔の参考例も作製した。

#### 【0048】

## (実施例 1 ~ 5)

厚みが  $10\ \mu\text{m}$  のアルミニウム硬質箔 (JIS A1050-H18) の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度  $30^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の公称純度は 99.55 質量%、組成の質量分析値はシリコンが 2250 ppm、鉄が 3800 ppm であった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック (三菱化学株式会社製 #2400B) 1 重量部に対し、イソプロピルアルコール (IPA) を 6 重量部、1、1、1 トリクロロエタンを 3 重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で  $4\ \mu\text{m}$  となるようにした。

## 【0049】

その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔を表 1 に示す雰囲気と温度の条件で 12 時間加熱した。

## 【0050】

## (実施例 6)

厚みが  $10\ \mu\text{m}$  のアルミニウム硬質箔 (JIS A1050-H18) の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度  $100^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の公称純度は 99.55 質量%、組成の質量分析値はシリコンが 2250 ppm、鉄が 3800 ppm であった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック (三菱化学株式会社製 #2400B) 1 重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート (PTFE) を 1 重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で  $180\ \mu\text{m}$  となるようにした。

## 【0051】

その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔を表 1 に示す雰囲気と温度の条件で 12 時間加熱した。

## 【0052】

## (実施例 7)

実施例 6 と同様にして、アルミニウム硬質箔の両面に炭化水素含有物質を付着させた。その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔に圧延ロールを

用いて約20%の圧下を加えて、炭化水素含有物質をアルミニウム箔の表面上に圧着させた。圧着後のアルミニウム箔を表1に示す雰囲気と温度の条件で12時間加熱した。

#### 【0053】

(実施例8)

厚みが10 $\mu$ mのアルミニウム硬質箔(JIS A3003-H18)の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度100℃で10分間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の組成の質量分析値は、シリコンが0.57質量%、鉄が0.62質量%、銅が0.1質量%、マンガンが1.1質量%であった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック(三菱化学株式会社製 #2400B)1重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)を1重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で3mmとなるようにした。

#### 【0054】

その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔に圧延ロールを用いて約30%の圧下を加えて、炭化水素含有物質をアルミニウム箔の表面上に圧着させた。圧着後のアルミニウム箔を表1に示す雰囲気と温度の条件で12時間加熱した。

#### 【0055】

(実施例9~12)

厚みが10 $\mu$ mのアルミニウム硬質箔(JIS A3003-H18)の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度100℃で10分間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の組成の質量分析値は、シリコンが0.57質量%、鉄が0.62質量%、銅が0.1質量%、マンガンが1.1質量%であった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック(三菱化学株式会社製 #2400B)100重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)を100重量部、アルミニウム粉末を表1に示す重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で3mmとなるようにした。

#### 【0056】

その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔に圧延ロールを用いて約30%の圧下を加えて、炭化水素含有物質をアルミニウム箔の表面上に圧着させた。圧着後のアルミニウム箔を表1に示す雰囲気と温度の条件で12時間加熱した。

#### 【0057】

(従来例1)

厚みが10 $\mu$ mのアルミニウム硬質箔(JIS A1050-H18)の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度30℃で3時間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の公称純度は99.55質量%、組成の質量分析値はシリコンが2250ppm、鉄が3800ppmであった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック(三菱化学株式会社製 #2400B)1重量部に対し、イソプロピルアルコール(IPA)を6重量部、1、1、1トリクロロエタンを3重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で4 $\mu$ mとなるようにした。

#### 【0058】

このようにして得られた炭素被覆アルミニウム箔は、実施例1～5の加熱処理が施されなかったものに相当する。

#### 【0059】

(従来例2)

厚みが10 $\mu$ mのアルミニウム硬質箔(JIS A1050-H18)の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度100℃で10分間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の公称純度は99.55質量%、組成の質量分析値はシリコンが2250ppm、鉄が3800ppmであった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック(三菱化学株式会社製 #2400B)1重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)を1重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で180 $\mu$ mとなるようにした。

#### 【0060】

このようにして得られた炭素被覆アルミニウム箔は、実施例6の加熱処理が施



されなかったものに相当する。

#### 【0061】

(従来例3)

厚みが10  $\mu$ mのアルミニウム硬質箔 (JIS A3003-H18) の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度100℃で10分間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の組成の質量分析値は、シリコンが0.57質量%、鉄が0.62質量%、銅が0.1質量%、マンガンが1.1質量%であった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック (三菱化学株式会社製 #2400B) 1重量部に対し、ポリエチレンテレフタレート (PTFE) を1重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で3 mとなるようにした。

#### 【0062】

このようにして得られた炭素被覆アルミニウム箔は、実施例7の加熱処理が施されなかったものに相当する。

#### 【0063】

(参考例)

厚みが10  $\mu$ mのアルミニウム硬質箔 (JIS A1050-H18) の両面に炭化水素含有物質を塗布し、温度30℃で3時間乾燥処理することにより、付着させた。アルミニウム箔の公称純度は99.55質量%、組成の質量分析値はシリコンが2250 ppm、鉄が3800 ppmであった。炭化水素含有物質の組成は、カーボンブラック (三菱化学株式会社製 #2400B) 1重量部に対し、イソプロピルアルコール (IPA) を6重量部、1、1、1トリクロロエタンを3重量部、加えたものであった。炭化水素含有物質の付着は、乾燥後の厚みが片面で4  $\mu$ mとなるようにした。

#### 【0064】

その後、炭化水素含有物質を付着させたアルミニウム箔を表1に示す雰囲気と温度の条件で12時間加熱した。

#### 【0065】

実施例1～12、従来例1～3および参考例で得られた炭素被覆アルミニウム

箔において炭素含有層とアルミニウム箔との密着性、アルミニウムと炭素を含む介在層および炭素含有層に含まれる介在物の形成量を評価した。評価条件は次に示すとおりである。評価結果を表1に示す。

**【0066】****[密着性]**

テーピング法によって密着性を評価した。幅10mm、長さ100mmの炭素被覆アルミニウム箔の試料において炭素含有層の表面に、幅15mm、長さ120mmの接着面を有する粘着テープ（住友スリーM株式会社製、商品名「スコッチテープ」）を押し当てた後、粘着テープを引き剥がして、密着性を次の式にしたがって評価した。

**【0067】**

密着性(%) = {引き剥がし後の炭素含有層の重量(mg) / 引き剥がし前の炭素含有層の重量(mg)} × 100

**[介在層および介在物の形成量]**

介在層および介在物の形成量をアルミニウム炭化物の定量分析によって評価した。炭素被覆アルミニウム箔の試料を20%水酸化ナトリウム水溶液に全量溶解させることによって発生したガスを捕集し、フレイムイオン化検出器付高感度ガスクロマトグラフを用いて捕集ガスを定量分析して、アルミニウム炭化物( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )含有量に換算した。このアルミニウム炭化物含有量で介在層および介在物の形成量を次の式にしたがって評価した。

**【0068】**

介在層と介在物の形成量 = アルミニウム炭化物( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )の重量(mg) / 炭素含有層(mg)

**【0069】**

【表1】

	加熱雰囲気	加熱温度 (°C)	密着性 (%)	介在層と介在物の 形成量	アルミニウム 粉末量 (重量部)
実施例 1	アセチレンガス	430	78	540	—
実施例 2	メタンガス	470	82	1010	—
実施例 3	メタンガス	540	87	1350	—
実施例 4	メタンガス	580	93	8780	—
実施例 5	メタンガス	620	98	13500	—
実施例 6	メタンガス	580	92	190	—
実施例 7	メタンガス	580	96	210	—
実施例 8	メタンガス	580	77	12	—
実施例 9	メタンガス	580	82	13	0.05
実施例 10	メタンガス	580	91	22	5
実施例 11	メタンガス	580	97	48	500
実施例 12	メタンガス	580	93	600	50000
従来例 1	—	—	5	Tr	—
従来例 2	—	—	10	Tr	—
従来例 3	—	—	3	Tr	—
参考例	アルゴンガス	580	6	Tr	—

表1中、「介在層と介在物の形成量」の欄に示される「Tr」は検出不能な微量であることを示す。

## 【0070】

表1の結果から明らかなように、実施例1～5の炭素被覆アルミニウム箔は、従来例1の炭素被覆アルミニウム箔よりもかなり高い密着性を示した。また、炭素含有層を厚く形成した場合でも、実施例6～7の炭素被覆アルミニウム箔は、従来例2の炭素被覆アルミニウム箔よりもかなり高い密着性を示した。さらに、炭素含有層をかなり厚く形成した場合でも、実施例8～12の炭素被覆アルミニウム箔は、従来例3の炭素被覆アルミニウム箔よりもかなり高い密着性を示した。この場合、炭化水素含有物質に加えてアルミニウム粉末を付着させた後、加熱処理することによって得られた実施例9～12の炭素被覆アルミニウム箔は、炭化水素含有物質のみを付着させた後、加熱処理することによって得られた実施例

8の炭素被覆アルミニウム箔よりも高い密着性を示すことが理解される。

【0071】

なお、炭化水素含有物質の雰囲気ガス（実施例1～5）に代えて、不活性ガスであるアルゴンガスの雰囲気中で加熱処理することによって得られた参考例の炭素被覆アルミニウム箔は、従来例1と同様に低い密着性を示した。

【0072】

上記の実施例では、アルミニウム箔の表面に炭化水素含有物質を付着させた後、加熱処理を施したものを示したが、予め炭化水素含有物質をアルミニウム箔の表面に付着させない場合でも、従来よりも高い密着性を示すことが確認された。

【0073】

以上に開示された実施の形態や実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態や実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものである。

【0074】

【発明の効果】

以上のように、この発明の炭素被覆アルミニウム箔によれば、炭素含有層とアルミニウム箔の密着性を従来よりも向上させることができる。また、本発明の炭素被覆アルミニウム箔を用いて電極構造体を構成することによって、電池またはキャパシタの充放電特性、寿命等を高めることができる。さらに、本発明の炭素被覆アルミニウム箔の製造方法によれば、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置し、加熱するという簡単な工程で、アルミニウム箔の表面を炭素含有層からなる活性物質層で被覆することができるだけでなく、アルミニウム箔と活性物質層との間にアルミニウムと炭素を含む介在層を形成することができ、炭素含有層とアルミニウム箔の密着性を従来よりも向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルミニウム箔と活物質層との密着性を高めることが可能な炭素被覆アルミニウム箔とその製造方法、炭素被覆アルミニウム箔からなる電極構造体、その電極構造体を備えたキャパシタと電池を提供することである。

【解決手段】 炭素被覆アルミニウム箔は、アルミニウム箔と、このアルミニウム箔の表面上に形成された炭素含有層とを備え、このアルミニウム箔と炭素含有層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層をさらに備える。電極構造体は炭素被覆アルミニウム箔を備える。キャパシタまたは電池は電極構造体を備える。アルミニウム箔の製造方法は、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム箔を配置する工程と、アルミニウム箔を加熱する工程とを備える。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 2 9 8 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 2 1 2 9
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-092983

出願人履歴情報

識別番号

[399054321]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1999年10月 8日

名称変更

住所変更

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号  
東洋アルミニウム株式会社